

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 405**

51 Int. Cl.:

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 10/14 (2006.01)

C03C 4/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2013 PCT/EP2013/074385**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079929**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13794905 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 2922797**

54 Título: **Vitrocerámica de cuarzo beta con una curva de transmisión controlada y un alto contenido de óxido de hierro; artículos que comprenden dicha vitrocerámica y vidrios precursores**

30 Prioridad:

22.11.2012 FR 1261122

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2021

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

COMTE, MARIE, JACQUELINE, MONIQUE;

LECOMTE, EMMANUEL y

MELSCOËT-CHAUVEL, ISABELLE

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 808 405 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Vitrocerámica de cuarzo beta con una curva de transmisión controlada y un alto contenido de óxido de hierro; artículos que comprenden dicha vitrocerámica y vidrios precursores

Campo

- 5 La descripción se refiere generalmente a vitrocerámicas de tipo de aluminosilicato de litio (LAS) y más particularmente a vitrocerámicas LAS oscurecidas que tienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante. También se divulgan artículos formados a partir de tales vitrocerámicas, vidrios precursores de tales vitrocerámicas, y procedimientos para obtener tales vitrocerámicas y artículos.

Antecedentes

- 10 La descripción se refiere al campo de las vitrocerámicas de cuarzo β . Más particularmente se refiere a vitrocerámicas oscurecidas, clarificadas con estaño, del tipo de aluminosilicato de litio, que contienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina principal, esencialmente libre de As_2O_3 y Sb_2O_3 , a los artículos que comprenden dichas vitrocerámicas, y vidrios de aluminosilicato de litio como precursores de tales vitrocerámicas, así como procedimientos para formar dichas vitrocerámicas y dichos artículos.

- 15 Teniendo en cuenta la toxicidad de As_2O_3 y las regulaciones cada vez más estrictas vigentes, deseablemente ya no se utiliza este compuesto tóxico de clarificación. Por consideraciones medioambientales, también se desea dejar de usar Sb_2O_3 y no usar halógenos, como F y Br, que habrían podido reemplazar al menos parcialmente dichos agentes de clarificación As_2O_3 y Sb_2O_3 .

- 20 SnO_2 ha sido propuesto como un agente de clarificación de reemplazo. Se utiliza notablemente cuando el vidrio precursor de la vitrocerámica (precursores de placas de vidrio de placas de vitrocerámica, de hecho) se obtiene por flotación. En efecto, aplicado con vidrios que contienen As_2O_3 y/o Sb_2O_3 en su composición, tal procedimiento de flotación genera placas de vidrio con un depósito de metal en su superficie (un depósito de metal resultante de la reducción de As_2O_3 y/o Sb_2O_3).

- 25 Sin embargo, el uso de SnO_2 como agente de clarificación tiene dos inconvenientes principales. Es menos eficiente que As_2O_3 (y, en términos absolutos, por lo tanto, debe usarse en una cantidad relativamente grande, lo que no está exento de problemas, más particularmente de desvitrificación) y, como un agente reductor más poderoso que As_2O_3 y Sb_2O_3 , es responsable de la aparición de una coloración amarillenta indeseable durante la ceramización. Este segundo inconveniente es, por supuesto, una molestia cuando se busca obtener vitrocerámicas transparentes, esencialmente incoloras. Esta coloración amarillenta resulta de las interacciones Sn-Fe, Sn-Ti y Ti-Fe; es decir, por medio de la
30 transferencia de carga.

- La solicitud de patente DE 10 2008 050 263 describe vitrocerámicas cuya composición está optimizada con referencia a la transmisión en el intervalo visible (rojo, pero también azul, verde). La composición de dichas vitrocerámicas contiene SnO_2 como agente de clarificación, Fe_2O_3 y V_2O_5 como agentes colorantes "principales" con una proporción específica de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, así como opcionalmente otros agentes colorantes (compuestos de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, selenio, tierras raras y molibdeno ...). También se indica en este documento que la presencia de estos otros agentes colorantes es perjudicial para la transmisión óptica en el infrarrojo. Por lo tanto, en los ejemplos, no se encuentra ningún rastro de compuestos de cromo como agente colorante adicional. También se indica en este documento que el contenido de Fe_2O_3 afecta negativamente la transmisión en el infrarrojo. Esto se confirma mediante los ejemplos, ya que cuando Fe_2O_3 está presente en un contenido de 0.15%, las características a 1,600 nm se degradan y son inferiores al 50%. Las propiedades ópticas de las composiciones descritas en este documento difieren fundamentalmente en términos de transmisión en el intervalo visible en comparación con la vitrocerámica de cuarzo β según la presente invención, ya que esta última no transmite luz azul.

- 45 La solicitud de patente DE 10 2010 032 112 describe vitrocerámicas, cuya composición está optimizada con referencia a la transmisión en el espectro azul. En los ejemplos, no se encuentra ningún rastro de compuestos de cromo como agente colorante adicional. Las propiedades ópticas de las composiciones descritas en este documento difieren fundamentalmente en términos de transmisión en la vitrocerámica de cuarzo β en comparación con la presente invención, ya que esta última no transmite luz azul.

- 50 La solicitud de patente WO2011/089327 describe vitrocerámicas, cuya composición está optimizada con referencia a la transmisión a la longitud de onda entre 400 y 500 nm (espectro verde o azul) que debe ser de entre 0.2 y 4%. En efecto, la vitrocerámica será parte de una unidad de indicación que contiene un dispositivo emisor de luz que tiene una transmisión de intensidad distinta de cero a dicha longitud de onda. En los ejemplos, el contenido de Cr_2O_3 es muy bajo y este documento describe Cr_2O_3 como una impureza cuyo contenido debe mantenerse bajo para obtener las propiedades deseadas. Las propiedades ópticas de las composiciones descritas en este documento difieren fundamentalmente en términos de transmisión en el intervalo visible en comparación con la vitrocerámica de cuarzo β según la presente invención, ya que esta última no transmite luz azul. Esta diferencia es visible en el espectro de transmisión óptica obtenido (cuando se compara la figura 1 de acuerdo con la presente invención y la figura 3 de este documento).

La solicitud de patente WO2012/156444 enseña que para obtener las mismas propiedades ópticas que las vitrocerámicas Kerablack® utilizando SnO₂ como agente de clarificación, es necesario usar un contenido de SnO₂ comprendido entre 0.3 y 0.6%, un contenido de V₂O₅ comprendido entre 0.025 y 0.06%, un contenido de Cr₂O₃ comprendido entre 0.01 y 0.04% y un contenido de Fe₂O₃ comprendido entre 0.05 y 0.15%. Incluso se menciona como antes que los contenidos de SnO₂ son ventajosamente > 0.3% y se indica que un ejemplo comparativo D con un contenido de SnO₂ de 0.28% no cumple las propiedades de transmisión óptica deseadas. Por lo tanto, este documento no sugiere que las propiedades ópticas deseadas se puedan preservar con un contenido de SnO₂ por debajo del 0.3% y un contenido alto de Fe₂O₃ (mayor que 0.095% y puede llegar hasta 0.32%).

En vista de lo anterior, sería ventajoso proporcionar composiciones de vitrocerámica coloreadas que estén sustancialmente libres de As₂O₃ y Sb₂O₃, y que posean las propiedades ópticas deseadas, particularmente para su uso en estufas de cocina.

Breve resumen

Una vitrocerámica del tipo de aluminosilicato de litio (LAS) contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina predominante y, para un espesor de 4 mm, tiene una transmisión óptica integrada, T_v, en el intervalo visible, de 0.8 a 2%, una transmisión óptica a 625 nm de más del 3.5%, una transmisión óptica a 950 nm entre 40 y 70%, y una transmisión óptica a 1,600 nm entre 50 y 75%.

La composición de LAS, expresada como porcentajes en peso de óxidos, comprende 0.2 a menos de 0.3% de SnO₂, 0.025 a 0.2% de V₂O₅, 0.01 a 0.04% de Cr₂O₃, mayor que 0.095 a 0.32% de Fe₂O₃, y menos de 0.1% de As₂O₃+Sb₂O₃. La proporción Fe₂O₃/V₂O₅ del contenido de óxido de hierro y óxido de vanadio es de 1 a 4.

Las características y ventajas adicionales del tema de la presente divulgación se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia a partir de esa descripción o se reconocerán al practicar el tema de la presente divulgación como se describe en este documento, que incluye la descripción detallada que sigue, así como las reivindicaciones.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada presentan formas de realización del tema de la presente divulgación, y están destinadas a proporcionar una visión general o un marco para comprender la naturaleza y el carácter del tema de la presente divulgación como se reivindica

Descripción detallada

Las vitrocerámicas coloreadas con óxido de vanadio (V₂O₅) pueden tener un coeficiente de expansión térmica cercano a cero para resistir el choque térmico. Para su uso como estufas, pueden poseer un conjunto específico de propiedades de transmisión óptica. En formas de realización, las curvas de transmisión óptica para una placa de 4 mm de espesor de la vitrocerámica incluyen una transmisión óptica integrada T_v, en el intervalo visible (es decir, entre 380 y 780 nm) medida con el iluminante D65 con un ángulo de 2° hacia el observador de 0.8 a 2% (por ejemplo, 1 a 1.7%). Si la transmisión óptica integrada es superior al 2%, los elementos calefactores ubicados debajo de la placa no se ocultarán correctamente cuando la estufa no esté en funcionamiento. Si la transmisión óptica integrada es inferior al 0.8%, los elementos calefactores no serán adecuadamente visibles durante el funcionamiento, lo que puede generar un peligro para la seguridad.

Además de la transmisión integrada, la transmisión óptica a 625 nm (T₆₂₅) en las formas de realización es superior al 3,5% (por ejemplo, superior al 4%). Con esto, es posible ver indicadores rojos dispuestos debajo de la placa. La transmisión óptica a 950 nm (infrarrojo cercano), (T₉₅₀) puede estar entre 40 y 70% (por ejemplo, de 50 a 70%). Una transmisión de IR cercano mayor o igual al 50% hace posible usar botones de control electrónico convencionales, que emiten y reciben a estas longitudes de onda. La transmisión óptica infrarroja a 1,600 nm (T₁₆₀₀) puede estar entre 50 y 75%. Si la transmisión óptica infrarroja es inferior al 50%, el rendimiento de calentamiento de las placas no es satisfactorio, y si dicha transmisión óptica infrarroja es superior al 75%, el rendimiento de calentamiento puede ser excesivo y, por ejemplo, inducir un calentamiento peligroso de los materiales colocados cerca de la placa.

Las pruebas de medición del punto de ebullición (de agua) han demostrado que una transmisión a 1,600 nm mayor o igual al 50% es suficiente para proporcionar un tiempo de ebullición satisfactorio.

Las pruebas de punto de ebullición se llevaron a cabo colocando la vitrocerámica a analizar en una placa calefactora con un diámetro de 145 mm. Se realizaron dos pruebas calibrando la placa calefactora de modo que la temperatura máxima de la superficie de la vitrocerámica fuera de 560°C o 620°C. En cada caso, se midió el tiempo requerido para elevar la temperatura de un litro de agua de 20 a 98°C. El agua se colocó en una olla cubierta con aluminio del mismo diámetro que la placa calefactora. Se probaron dos vitrocerámicas comparativas: vitrocerámica Kerablack® con una transmisión del 67.9% a 1,600 nm y una vitrocerámica llamada "Glass-ceramic T" con una transmisión del 54.9% a 1,600 nm. Los resultados de los dos materiales no son significativamente diferentes (para ser considerados significativamente diferentes, la diferencia entre dos tiempos de ebullición debe exceder los 30 segundos).

Tabla 1. Datos de punto de ebullición para placas de vitrocerámica comparativas

Vitrocera mica	"T"		Vitrocera mica Kerablack®	
Transmisión a 1,600 nm	54.9%		67.9%	
Temperatura superficial máxima	560°C	620°C	560°C	620°C
Tiempo de ebullición				
Prueba 1	7' 14"	6' 27"	6' 40"	6' 29"
Prueba 2	9' 26"	7' 29"	9' 26"	7' 31"

5 Si bien los datos del punto de ebullición son satisfactorios, cada una de las composiciones comparativas contiene óxido de arsénico como agente de clarificación. Durante los sucesivos pasos de formación de vitrocerámica de fusión y clarificación de una carga vitrificable de materias primas, conformación y cristalización (es decir, ceramización), es deseable evitar el óxido de arsénico (y el óxido de antimonio) como agentes de clarificación.

En diversas formas de realización, se describen vitrocerámicas que tienen propiedades de transmisión óptica comparables con las placas de vitrocerámica Kerablack®, pero sin la inclusión de óxido de arsénico u óxido de antimonio en la composición.

10 Ejemplos de composiciones de vitrocerámica incluyen Fe₂O₃ y un contenido relativamente bajo de SnO₂. El contenido de Fe₂O₃ relativamente alto permite el uso de materiales de partida que son menos puros y, por lo tanto, menos costosos, incluyendo una mayor cantidad de materiales reciclados (chatarra de vidrio). Sin embargo, se cree que la adición de óxido de hierro tiene un impacto en las cualidades ópticas del producto obtenido, en términos de transmisión tanto en el intervalo visible como en el infrarrojo.

15 Mientras tanto, SnO₂ es una materia prima costosa. Por lo tanto, un contenido relativamente bajo de óxido de estaño hace posible limitar el coste de la materia prima, así como también minimizar los efectos adversos asociados con la condensación del metal de estaño dentro del horno.

20 En dicho contexto, se divulgan composiciones de vitrocerámica que no contienen arsénico (ni antimonio) o que contienen solo trazas de los mismos, que incluyen óxido de estaño y un alto contenido de óxido de hierro, y que tienen una curva de transmisión óptica optimizada en los intervalos visible e infrarrojo. Dichas vitrocerámicas se pueden clarificar a temperaturas de clarificación convencionales, generalmente entre 1,600 y 1,700°C.

Las composiciones descritas incluyen proporciones relativamente bajas de SnO₂ (lo que proporciona una función de agente de clarificación y una función de agente reductor, donde el agente reductor participa en la coloración final del producto), altas fracciones de Fe₂O₃ y uno o más de V₂O₅ y Cr₂O₃ como especies colorantes.

25 En formas de realización, las vitrocerámicas descritas son vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen Li₂O, Al₂O₃ y SiO₂ como componentes esenciales de la solución sólida de cuarzo β, donde una solución sólida de cuarzo β es la fase cristalina predominante que constituye más del 80% en peso de la fase cristalina total de la fracción cristalizada.

30 Las vitrocerámicas divulgadas exhiben características de transmisión óptica, para un espesor de 4 mm de: 0.8% ≤ T_v ≤ 2%, por ejemplo, 1% ≤ T_v ≤ 1.7%, T₆₂₅ > 3.5%, por ejemplo, T₆₂₅ > 4%, 40% ≤ T₉₅₀ ≤ 70%, por ejemplo, 50% ≤ T₉₅₀ ≤ 70% y 50% ≤ T₁₆₀₀ ≤ 75%.

En otras formas de realización, la composición de las vitrocerámicas, expresada como porcentajes en peso de óxidos, incluye SnO₂: 0.2 a <0.3%, por ejemplo 0.23 a 0.29%, V₂O₅: 0.025 a 0.2%, por ejemplo, 0.05 a 0.2%, Cr₂O₃: 0.01 a 0.04%, Fe₂O₃: >0.095 a 0.32%, As₂O₃ + Sb₂O₃: <0.1%, y una proporción Fe₂O₃/V₂O₅ de 1 a 4, para ejemplo 1 a 2. En contraste, las vitrocerámicas Kerablack® contienen aproximadamente 700 ppm de Fe₂O₃.

35 Las vitrocerámicas tienen un color oscuro y son adecuadas para su uso, por ejemplo, en estufas de cocina.

40 Las vitrocerámicas no contienen As₂O₃ ni Sb₂O₃ o solo contienen trazas de al menos uno de estos compuestos; en lugar de estos agentes de clarificación convencionales está presente SnO₂ y junto a estos. Si se encuentran presentes trazas de al menos uno de estos compuestos, esto es como un producto contaminante, lo que probablemente se deba a la presencia de materiales reciclados en la carga vitrificable de materias primas. En cualquier caso, es probable que solo se encuentren presentes trazas de estos compuestos tóxicos: As₂O₃ + Sb₂O₃ < 1,000 ppm.

45 Las composiciones incluyen óxido de estaño. El contenido de óxido de estaño se puede controlar para lograr la clarificación deseada mientras se evita la desvitrificación o los efectos adversos en el paquete de color. De manera notable, SnO₂ es capaz de reducir el vanadio y el hierro presentes durante la ceramización. En formas de realización, el contenido de SnO₂ varía de 0.2 a < 0.3% en peso, por ejemplo 0.23 a 0.29%, 0.24% a 0.29%, 0.25 a 0.28%, o 0.25 a 0.27%. La incertidumbre de medida del contenido de SnO₂ es de +/- 50 ppm (+/- 0.005%).

5 El óxido de vanadio se usa como agente colorante. En efecto, V_2O_5 en presencia de SnO_2 puede oscurecer significativamente el vidrio durante su ceramización. V_2O_5 es responsable de la absorción principalmente por debajo de 700 nm y es posible en su presencia retener una transmisión suficientemente alta en el infrarrojo. Se puede usar una cantidad de V_2O_5 entre 0.025 - 0.2% (es decir, entre 250 y 2,000 ppm). En formas de realización, el contenido de V_2O_5 está entre 0.03 y 0.2%, tal como entre 0.05 y 0.2%, entre 0.06 y 0.2%, es decir, > 0.06 - 0.2%, o entre 0.07 y 0.2%.

10 En una vitrocerámica que comprende tanto SnO_2 como V_2O_5 es un desafío obtener la deseada transmisión óptica integrada (T_v) y la transmisión óptica requerida a 625 nm (T_{625}). En efecto, en la medida en que la absorción debida al vanadio es relativamente alta a esta longitud de onda (625 nm), cuando se alcanza un valor aceptable para la transmisión óptica integrada, el valor de la transmisión óptica a 625 nm puede ser demasiado bajo y viceversa.

Los solicitantes han resuelto el desafío combinando óxido de cromo con óxido de vanadio para crear un paquete colorante (que comprende V_2O_5 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3) capaz de proporcionar las propiedades ópticas deseadas.

15 El óxido de cromo (Cr_2O_3) se puede utilizar como agente de oscurecimiento en el intervalo visible (400 - 600 nm) mientras se mantiene una alta transmisión en las longitudes de onda entre 600 y 800 nm. La cantidad de Cr_2O_3 puede variar de 0.01 a 0.04% en peso. Por ejemplo, el contenido de Cr_2O_3 puede variar de > 0.015 - 0.04%, por ejemplo, > 0.015 - 0.035% o 0.016 - 0.035%.

La vitrocerámica exhibe así una transmisión muy baja en el intervalo azul. Para un espesor de 4 mm, las vitrocerámicas divulgadas generalmente tienen una transmisión óptica a 450 nm de menos del 0.1% ($T_{450} < 0.1\%$), y/o una transmisión óptica a 465 nm de menos del 0.1% ($T_{465} < 0.1\%$).

20 El óxido de hierro promueve la absorción principalmente en el infrarrojo. Para hacer un uso eficiente de productos reciclados y materiales de partida de bajo coste, el contenido de Fe_2O_3 puede ser mayor de 950 ppm, por ejemplo, al menos 1,000 ppm. Sin embargo, si el contenido de Fe_2O_3 supera los 3,200 ppm, la absorción en el infrarrojo puede ser demasiado alta. Un contenido de Fe_2O_3 tan elevado también puede complicar los procesos de fusión y clarificación. En los ejemplos de vitrocerámica, el contenido de óxido de hierro está entre 1,000 y 3,000 ppm; por ejemplo, entre 25 1,200 y 2,900 ppm, o entre 1,500 y 2,900 ppm. Se observó sorprendentemente que se podía obtener una transmisión a 1,600 nm mayor del 50% con contenidos de óxido de hierro de hasta 3,200 ppm. Además, el contenido de óxido de hierro en el intervalo de 950 a 3200 ppm promueve la clarificación en combinación con una cantidad relativamente baja de óxido de estaño. La combinación de un contenido relativamente bajo de SnO_2 y un alto contenido de óxido de hierro es, por lo tanto, particularmente relevante tanto para disminuir los costes como para mantener las capacidades de clarificación adecuadas. La incertidumbre de medida del contenido de Fe_2O_3 es de +/- 50 ppm (+/- 0.005%).

30 En el intervalo visible, el hierro también participa en el proceso de coloración. Su efecto dentro de las composiciones divulgadas puede compensarse con el del vanadio. Se observó que para un contenido de Fe_2O_3 entre 900 y 3,200 ppm, la transmisión en el intervalo visible aumentó al aumentar el contenido de hierro. Se cree que, en este intervalo de contenido de hierro, el óxido de estaño reduce preferentemente Fe_2O_3 más que V_2O_5 . Tal aligeramiento de la vitrocerámica se puede compensar controlando el contenido de V_2O_5 . Por lo tanto, en formas de realización, la relación $Fe_2O_3/(V_2O_5)$ varía de 1 a 4, por ejemplo, 1 a 2 o 1.3 a 1.8.

35 Además de V_2O_5 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 , se puede incluir otro agente colorante como CoO , MnO_2 , NiO , CeO_2 . Para evitar modificar significativamente la curva de transmisión óptica, tales colorantes adicionales pueden estar limitados. El CoO , por ejemplo, puede estar presente en una cantidad muy pequeña en la medida en que absorbe fuertemente en el infrarrojo y a 625 nm. Las vitrocerámicas divulgadas pueden incluir menos de 200 ppm; por ejemplo, menos de 100 ppm de CoO .

De acuerdo con otras formas de realización, las vitrocerámicas no contienen ningún auxiliar de clarificación como F y Br, excepto las trazas inevitables. Esto es particularmente ventajoso considerando la toxicidad de estos componentes.

45 Además de SnO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 en los porcentajes en peso especificados anteriormente (con $As_2O_3 + Sb_2O_3 < 1,000$ ppm), las composiciones de vitrocerámica pueden incluir:

SiO_2	60 - 72
Al_2O_3	18 - 23
Li_2O	2.5 - 4.5
MgO	0 - 3
50 ZnO	0 - 3
TiO_2	1.5 - 4
ZrO_2	0 - 2.5

ES 2 808 405 T3

	BaO	0 - 5
	SrO	0 - 5
	BaO + SrO	0 - 5
	CaO	0 - 2
5	Na ₂ O	0 - 1.5
	K ₂ O	0 - 1.5
	P ₂ O ₅	0 - 5
	B ₂ O ₃	0 - 2.

10 Según formas de realización, las vitrocerámicas pueden tener una composición que consiste esencialmente en al menos 98% en peso; por ejemplo, al menos 99% en peso, o incluso 100% en peso de SnO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃, As₂O₃, Sb₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ y B₂O₃. Un vidrio base correspondiente puede ser menos viscoso que los vidrios competitivos, como los vidrios utilizados para formar productos de vitrocerámica Kerablack®. En efecto, las vitrocerámicas divulgadas actualmente, que pueden mostrar menos oscurecimiento durante los tratamientos térmicos posteriores a la ceramización, pueden ser alternativas adecuadas a las vitrocerámicas Kerablack®.

15 Las vitrocerámicas divulgadas pueden tener un coeficiente de expansión térmica inferior a $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de 25°C a 700°C, por ejemplo, inferior a $3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

20 Otras formas de realización se refieren a artículos que comprenden las composiciones vitrocerámicas divulgadas. Dichos artículos pueden consistir esencialmente o estar compuestos por la vitrocerámica. Ejemplos de artículos son estufas de cocina, utensilios de cocina o bandejas de microondas.

Otras formas de realización se refieren a vidrios de aluminosilicato de litio que son precursores de la vitrocerámica. Un vidrio precursor puede tener una composición igual a la composición vitrocerámica correspondiente.

25 También se divulgan procedimientos para formar vitrocerámicas y artículos que comprenden las vitrocerámicas. Dichos procedimientos pueden incluir el tratamiento térmico de una carga vitrificable de materias primas en condiciones que garanticen sucesivamente la fusión, la clarificación y la ceramización.

Un procedimiento de ejemplo para formar un artículo de vitrocerámica comprende sucesivamente fundir una carga de materias primas vitrificables; dicha carga contiene SnO₂ como agente clarificante, clarificar el vidrio fundido obtenido, enfriar el vidrio fundido clarificado y conformarlo simultáneamente en una forma deseada para el artículo, y el tratamiento térmico del vidrio conformado para transformar el vidrio en una vitrocerámica.

30 La figura 1 representa el espectro de transmisión óptica de una placa de vitrocerámica según el ejemplo 1. En el gráfico, la cantidad porcentual de luz transmitida por la placa se representa en el eje y en función de la longitud de onda, en nanómetros, del haz transmitido, dada en el eje x.

Ejemplos

35 Las materias primas se combinaron para formar lotes de 1 kg que tenían las composiciones resumidas en la Tabla 1. Las mezclas se colocaron en crisoles de platino y se fundieron a 1,650 ° C. Después de fundir, los vidrios se enrollaron hasta un grosor de 5 mm y se recoció a 650°C durante 1 hora. Las muestras de vidrio (en forma de placas de aproximadamente 10 cm x 10 cm) se someten a un tratamiento de cristalización que comprende un calentamiento rápido a 650°C, calentamiento de 650°C a 820°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, calentamiento desde 820°C hasta la temperatura máxima de cristalización, $T_{\text{max}} = 920^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, manteniendo T_{max} durante 8 minutos, luego enfriando a la velocidad de enfriamiento del horno.

Las propiedades ópticas de las placas de vitrocerámica obtenidas se miden en muestras pulidas con un espesor de 4 mm. Se usó el iluminante D65 (observador a 2°). T_v es la transmisión integrada en el intervalo visible, y T_{450} , T_{465} , T_{625} , T_{950} y T_{1600} son las transmisiones medidas a 450, 465, 625, 950 y 1,600 nm, respectivamente.

45 En la Tabla Ib, los ejemplos A, B, C, D y E son comparativos. El ejemplo A es una vitrocerámica Kerablack® que contiene arsénico. El ejemplo B tiene una relación Fe₂O₃/V₂O₅, de 4.64 y una transmisión visible demasiado alta. El ejemplo C tiene un contenido V₂O₅ de 0.255 y una transmisión visible demasiado baja. En el Ejemplo D, el contenido de Fe₂O₃ y el contenido de V₂O₅ son demasiado altos y las transmisiones visibles e infrarrojas son demasiado bajas. En el ejemplo E, la relación Fe₂O₃/V₂O₅ es demasiado baja y la transmisión visible es demasiado baja.

ES 2 808 405 T3

Tabla 1a. Ejemplo de vitrocerámica

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	64.722	64.538	64.448	64.653	64.421	64.801	64.412	64.618
Al ₂ O ₃	21.05	21.12	21.23	20.96	21.15	20.71	21.02	21.1
Li ₂ O	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
MgO	0.33	0.34	0.34	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34
ZnO	1.41	1.48	1.43	1.42	1.46	1.47	1.45	1.47
BaO	2.47	2.53	2.49	2.49	2.51	2.52	2.5	2.5
TiO ₂	3.06	3.07	3.05	3.05	3.04	3.07	3.07	3.03
ZrO ₂	1.45	1.38	1.37	1.5	1.37	1.4	1.44	1.39
SnO ₂	0.26	0.25	0.27	0.25	0.26	0.26	0.26	0.29
Na ₂ O	0.57	0.57	0.57	0.57	0.58	0.56	0.58	0.58
K ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.24
CaO	0.41	0.41	0.42	0.41	0.42	0.43	0.42	0.42
V ₂ O ₅	0.083	0.091	0.126	0.111	0.153	0.128	0.158	0.073
Fe ₂ O ₃	0.123	0.158	0.192	0.192	0.232	0.226	0.283	0.125
Cr ₂ O ₃	0.0205	0.0220	0.0234	0.0228	0.0240	0.0333	0.0263	0.0228
CoO	0.0015	0.0010	0.0006	0.0012	0.0000	0.0017	0.0007	0.0012
Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅	1.48	1.74	1.52	1.73	1.52	1.77	1.79	1.71
Tv (%)	1.57	1.98	2	1.87	1.86	1.56	1.45	1.38
T 450 (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.00	0	0.01
T 625 (%)	5.14	6.35	6.52	6.17	6.24	5.35	5.13	4.63
T 950 (%)	61.42	58.01	54.4	53.98	50.4	50.05	44.5	60.9
T 1600 (%)	69.86	65.91	62	62.18	58.7	59.76	54.2	69.4

Tabla 1b. Vidrio-cerámica comparativa

Ejemplos	A	B	C	D	E
SiO ₂		64.918	64.710	64.709	64.880
Al ₂ O ₃		20.79	20.79	20.69	20.72
Li ₂ O		3.8	3.8	3.8	3.8
MgO		0.33	0.33	0.33	0.33
ZnO		1.4	1.4	1.51	1.53
BaO		2.48	2.48	2.5	2.51
TiO ₂		3.06	3.06	3.01	3.04
ZrO ₂		1.43	1.43	1.35	1.37
SnO ₂		0.25	0.25	0.27	0.26
Na ₂ O		0.56	0.56	0.56	0.57

K ₂ O		0.25	0.25	0.26	0.25
CaO		0.43	0.42	0.42	0.43
V ₂ O ₅		0.05	0.255	0.213	0.18
Fe ₂ O ₃		0.232	0.232	0.347	0.106
Cr ₂ O ₃		0.0192	0.0322	0.03	0.0223
CoO		0.0008	0.0008	0.001	0.0017
Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅		4.64	0.91	1.63	0.59
Tv (%)	0.8-2.0	7.14	0.57	0.6	0.50
T 450 (%)		0.11	0.00	0.00	0.00
T 625 (%)	≥4.0	17.26	2.37	2.44	2.04
T 950 (%)	40-68	57.65	42.67	34.98	54.40
T 1600 (%)	50-75	59.55	57.17	48.10	70.30

5 Se realizaron varias caracterizaciones adicionales en vitrocerámicas seleccionadas y los resultados se presentan en la Tabla 2. El coeficiente de expansión térmica entre 25°C y 700°C ($CTE_{25-700^{\circ}C}$ ($10^{-7}K^{-1}$)) y un análisis de difracción de rayos X se realizaron en los ejemplos 5 y 7. Los datos de rayos X se usaron para calcular el porcentaje en peso de la fase de cuarzo beta y el tamaño promedio de estos cristales.

Tabla 2.

Ejemplo	5	7
$CTE_{25-700^{\circ}C}$ ($10^{-7} K^{-1}$)		2.3
% de cuarzo β	96%	
Tamaño de cristal	39 nm	

10 Se realizó una prueba de fusión con vidrios precursores correspondientes al ejemplo 9 y al ejemplo comparativo F. Ambos vidrios, cuyas composiciones se indican en la Tabla 3, se fundieron usando un horno eléctrico precalentado a 1,400°C. El ciclo de fusión incluye aumentar la temperatura de 1,400 °C a 1,600 °C en 2 horas y mantener 1,600°C durante 1 hora.

15 Las muestras se sacaron del horno y el vidrio fundido se vertió en una placa de acero calentada. El vidrio se enrolló hasta un grosor de 5 mm y se recoció durante 1 hora a 650°C. Debido al corto tiempo de retención a 1,600°C, la clarificación es incompleta. El número de burbujas en las placas de vidrio fue contado por una cámara acoplada con un analizador de imágenes. Estos resultados se dan en la Tabla 3, expresados como el número de burbujas por cm³. Los datos indican que el ejemplo 9 está al menos tan bien clarificado como el vidrio comparativo F.

Tabla 3. Resultados de clarificación de vidrio

Ejemplos	9	F
Composición		
SiO ₂	64.678	64.892
Al ₂ O ₃	20.8	20.8
Li ₂ O	3.8	3.8
MgO	0.35	0.35
ZnO	1.5	1.5

BaO	2.5	2.5
TiO ₂	3	3
ZrO ₂	1.4	1.4
SnO ₂	0.25	0.35
Na ₂ O	0.6	0.6
K ₂ O	0.25	0.25
CaO	0.4	0.4
V ₂ O ₅	0.154	0.05
Fe ₂ O ₃	0.3	0.09
Cr ₂ O ₃	0.0167	0.0167
CoO	0.0013	0.0013
Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅	1.2	1.8
Número de burbujas por cm³	200	380

Como se usa en este documento, las formas singulares "un", "una" y "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a una "materia prima vitrificable" incluye ejemplos que tienen dos o más de tales "materias primas vitrificables" a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Los intervalos pueden expresarse aquí como "aproximadamente" un valor particular y/o "aproximadamente" otro valor particular. Cuando se expresa dicho intervalo, los ejemplos incluyen desde un valor particular y/o hasta el otro valor particular. De manera similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, mediante el uso del antecedente "aproximadamente", se entenderá que el valor particular forma otro aspecto. Se entenderá además que los puntos finales de cada uno de los intervalos son significativos tanto en relación con el otro punto final, como independientemente del otro punto final.

A menos que se indique expresamente lo contrario, de ninguna manera se pretende que ningún procedimiento establecido en este documento se interprete como que requiere que sus pasos se realicen en un orden específico. En consecuencia, cuando una reivindicación de procedimiento no enumera realmente una orden a seguir por sus pasos o no se declara específicamente de otra manera en las reivindicaciones o descripciones de que los pasos deben limitarse a un orden específico, no se pretende que se infiera ningún particular orden. Cualquier característica o aspecto único o múltiple enumerado en cualquier reivindicación puede combinarse o permutarse con cualquier otra característica o aspecto enumerado en cualquier otra reivindicación o reivindicaciones.

También se observa que las enumeraciones en este documento se refieren a un componente que está "configurado" o "adaptado para" funcionar de una manera particular. A este respecto, dicho componente está "configurado" o "adaptado para" realizar una propiedad particular, o funcionar de una manera particular, donde tales enumeraciones son enumeraciones estructurales en oposición a las enumeraciones de uso previsto. Más específicamente, las referencias en este documento a la manera en que un componente está "configurado" o "adaptado a" denota una condición física existente del componente y, como tal, debe tomarse como una enumeración definitiva de las características estructurales del componente.

Si bien pueden describirse diversas características, elementos o pasos de formas de realización particulares usando la frase de transición "que comprende", debe entenderse que están implícitas las formas de realización alternativas, que incluyen las que pueden describirse usando las frases de transición "que consisten" o "que consisten esencialmente en". Así, por ejemplo, las formas de realización alternativas implícitas a una vitrocerámica que comprende diversos óxidos incluyen formas de realización en las que una vitrocerámica consiste en tales óxidos y formas de realización en las que una vitrocerámica consiste esencialmente en dichos óxidos.

REIVINDICACIONES

1. Una vitrocerámica del tipo de aluminosilicato de litio, que contiene una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante y que tiene un espesor de 4 mm:

una transmisión óptica integrada, T_v , en el intervalo visible, de 0.8 a 2%,

5 una transmisión óptica a 625 nm de más del 3.5%,

una transmisión óptica a 950 nm entre 40 y 70%, y

una transmisión óptica a 1.600 nm entre 50 y 75%,

en donde su composición, expresada como porcentajes en peso de óxidos, comprende:

10	SnO_2	0.2 - <0.3;
	V_2O_5	0.025 - 0.2;
	Cr_2O_3	0.01 - 0.04;
	Fe_2O_3	>0.095 - 0.32;
	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	<0.1; y
	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$	1 a 4.

15 2. La vitrocerámica según la reivindicación 1, que comprende

SnO_2	0.25 - 0.28
----------------	-------------

3. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende

Fe_2O_3	0.12 - 0.29
-------------------------	-------------

4. La vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende menos de 200 ppm de CoO.

20 5. La vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición está libre de F y de Br, excepto por trazas inevitables.

6. La vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además:

	SiO_2	60 - 72
	Al_2O_3	18 - 23
25	Li_2O	2.5 - 4.5
	MgO	0 - 3
	ZnO	0-3
	TiO_2	1.5 - 4
	ZrO_2	0 - 2.5
30	BaO	0-5
	SrO	0-5
	$\text{BaO} + \text{SrO}$	0-5
	CaO	0 - 2
	Na_2O	0 - 1.5
35	K_2O	0 - 1.5
	P_2O_5	0-5, y
	B_2O_3	0-2.

ES 2 808 405 T3

7. La vitrocerámica según la reivindicación 6, cuya composición comprende al menos el 98% en peso de SnO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ y B₂O₃.

8. La vitrocerámica según la reivindicación 1, en la que la cantidad de Cr₂O₃ es de >0.015 – 0.04% en peso.

9. Un artículo que comprende la vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

5 10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, seleccionado del grupo que consiste en una estufa de cocina, un utensilio de cocina y una bandeja de horno de microondas.

11. Un vidrio de aluminosilicato de litio, que tiene una composición expresada como porcentajes en peso de óxidos, que comprende:

10	SnO ₂	0.2 - <0.3;
	V ₂ O ₅	0.025 - 0.2;
	Cr ₂ O ₃	0.01 - 0.04;
	Fe ₂ O ₃	> 0.095 - 0.32;
	As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	< 0.1; y
	Fe ₂ O ₃ /V ₂ O ₅	1 a 4.

15 12. Un procedimiento para formar un artículo de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende sucesivamente:
fundir una carga de materias primas vitrificables; dicha carga contiene SnO₂ como agente de clarificación;
clarificar el vidrio fundido obtenido;
enfriar el vidrio fundido clarificado y conformarlo simultáneamente en la forma deseada para el artículo; y
tratar de modo térmico el vidrio conformado para transformar el vidrio en una vitrocerámica.

20

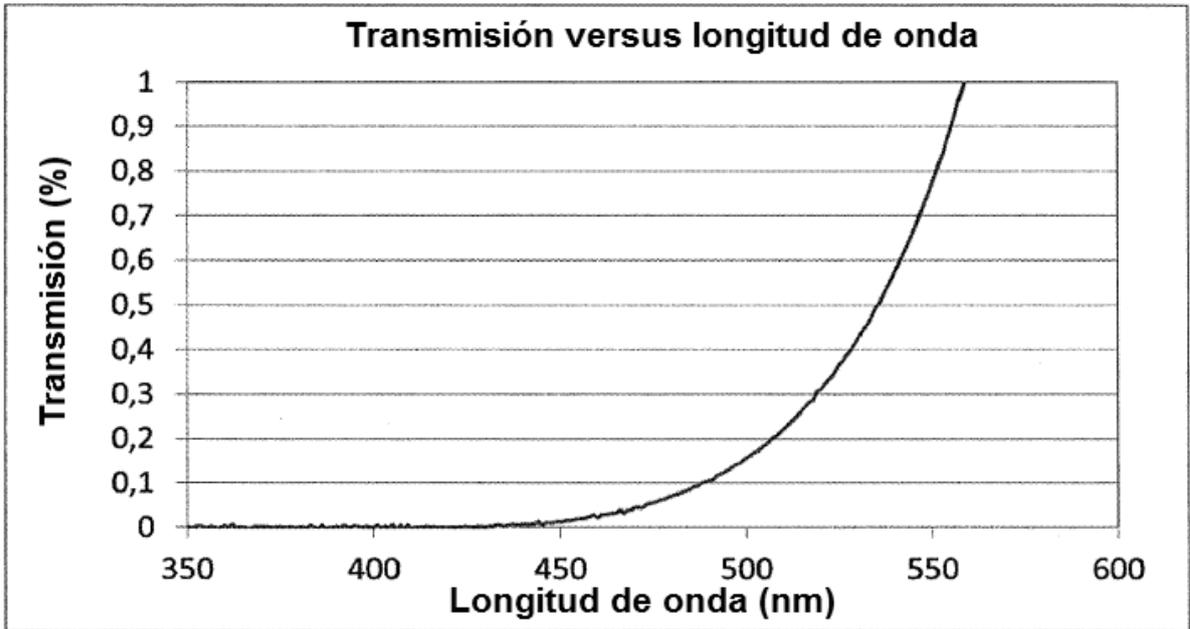


FIG 1